

Partial Translation of Japanese Laid-Open Patent Publication No. 60-81704

Date of Laid-Open: May 9, 1985

Application No. 58-189099

Filing date: October 7, 1983

Applicant: Matsushita Electric Industrial Co., Ltd

Inventors: Endo Nobeoka and Yukinobu Hoshida

Title of the Invention:

Composition for forming transparent electroconductive film

Claim:

A composition for forming transparent electroconductive film, wherein the composition is a mixture of

at least one selected from the group consisting of an alkoxide shown by the formula $\text{Sn}(\text{OR})_2$ and an acyloxy compound shown by the formula $\text{Sn}(\text{OOCR})_2$ (in the above formulae, R is an alkyl group having 4 to 8 carbon atoms) and

at least one selected from the group consisting of palladium chloride and platinum chloride.

Page 1, left column, lines 14 to 17

Field of the invention

The present invention relates to a composition that is used for forming a transparent electroconductive film on a surface of a substrate made of glass, ceramics, or the like.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-81704

⑪ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)5月9日
 H 01 B 1/06 8222-5E
 5/14 A-7227-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 透明導電性膜形成用組成物

⑮ 特 願 昭58-189099

⑯ 出 願 昭58(1983)10月7日

⑰ 発 明 者 延 藤 吉 保 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 星 田 幸 信 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

透明導電性膜形成用組成物

2. 特許請求の範囲

一般式 $\text{Sn}(\text{OR})_2$ で表わされるアルコキシド化合物及び一般式 $\text{Sn}(\text{OOCR})_2$ で表わされるアシルオキシ化合物(ただし、前記の R は炭素数4~8のアルキル基を表わす。)よりなる群から選んだ少なくとも一種と、塩化パラジウム及び塩化白金酸よりなる群から選んだ少なくとも一種との混合物よりなることを特徴とする透明導電性膜形成用組成物。

3. 発明の詳細を説明

産業上の利用分野

本発明は、ガラスやセラミックその他の基材表面上に透明導電性膜を形成するための透明導電性膜形成用組成物に関するものである。

従来例の構成とその問題点

透明導電性膜は、液晶表示素子、エレクトロミネッセンスなどの透明電極、車両、航空機等の

防曇窓ガラスに用いる発熱素子や電極、抵抗体素子としての用途に實用されて来ている。

従来、透明導電性膜を形成する材料は、酸化錫薄層が大半を占めるが、必要に応じてアンチモンをドーピングして、透明導電性膜の抵抗値の低下とコントロールが行なわれている。さらには酸化インジウムに錫をドーピングする系も上記と同様の用途に供されている。これらの透明導電性膜の中で酸化錫系は耐酸性、耐アルカリ性に優れており、かつ材料は安価であるという特長を有している。

従来より透明導電性膜の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、気相分解法、電解で基材表面に薬液を塗布し乾燥後加熱分解する方法(以下コールド塗布焼成法と称する)や、あらかじめ450℃以上に加熱した基材表面に薬液を噴霧し接着熱分解させる方法(以下ホット基材への噴霧法と称する。)が良く知られている。これらの方法の中で、透明導電性膜としての性能と価格の利点の大きいものは、気相分解法、コールド塗

布焼成法及びホット基材への噴霧法である。

これらの方法に適用される透明導電性膜形成用薬剤は、塩化第一錫、有機第一錫のアルコキシドまたはアシルオキシ化合物やジメチル錫オキシドなどである。これら薬剤の中で、塩化第一錫については、気相分解法、ホット基材への噴霧法に利用され、有機錫系化合物は主にコールド塗布焼成法に使用されていた。

塩化第一錫を薬剤として用いる透明導電性膜形成方法においては、一回の膜形成処理工程で容易に5000Å程度の膜厚まで比較的均一な膜が形成できるが、加熱雰囲気内で多量の塩酸ガスの発生があり、このため設備関係の腐食性が大きく排出ガスの公害処理は容易なものではない。有機錫系化合物を薬剤とする透明導電性膜形成方法では、室温で基材の表面に塗布し、乾燥後基板と共に焼成して長時間を要して熱分解させることにより形成させるもので、有機成分の熱分解が不均一化しやすく、部分的に薬液を厚く塗布した箇所は白濁した不連続の膜になりやすい。したがってこれら

の欠点を避けようとするれば、一回の膜形成処理で形成させる透明導電性膜の厚みは薄くせざるをえず、実用に供するに十分な導電性が確保できず、2回以上の膜形成繰返しによる膜厚増大化による導電性の向上を必要とするものであった。さらに塩化第一錫を薬剤とする場合、良好な導電性を確保する常套手段として、三塩化アンチモンや弗化水素酸が使用されるが、有機第一錫系化合物を薬剤として使用する場合は、三塩化アンチモンや弗化水素酸をドーピング剤として選定すると、膜形成のための熱分解処理時に極めて飛散しやすく、酸化錫膜中に固定化しにくく、導電性の向上に全く寄与しない。有機第一錫系化合物に三塩化アンチモンや弗化水素酸を併用する場合、ホット基材への噴霧法によれば、得られた酸化錫膜は導電性は改善できるものの、基材表面での有機第一錫系化合物の酸化錫への熱分解による移行が完全でなく、導電性膜は着色し、透明性を大きくそこなうものとなる欠点があった。

発明の目的

本発明は、前記の事情に鑑みてなされたもので、一回の膜形成処理により着色がなく、透明であり、良好な導電性が確保できる酸化錫を主成分とする透明導電性膜形成用組成物を提供することを目的とする。

発明の構成

本発明の透明導電性膜形成用組成物は、一般式 $\text{Sn}(\text{OR})_2$ で表わされるアルコキシド化合物及び一般式 $\text{Sn}(\text{OOCR})_2$ で表わされるアシルオキシ化合物（ただし、前記のRは炭素数4～8のアルキル基を表わす。）よりなる群から選んだ少なくとも一種と、塩化パラジウム及び塩化白金酸よりなる群から選んだ少なくとも一種とを混合してなるものである。

本発明で使用する塩化パラジウムあるいは塩化白金酸が、有機第一錫系化合物による導電性膜の形成にあたり、膜の着色や白濁などの欠陥を除去する極めて顕著な効果を示す。この結果として、室温で基材表面に薬液を塗布し、乾燥後加熱分解するコールド塗布焼成法や、あらかじめ450℃

以上に加熱した基材表面に薬液を噴霧し接触熱分解させるホット基材への噴霧法によって形成される透明導電性膜の膜厚みが増大でき、これによって膜の導電性を大きく向上することができる。

塩化パラジウムまたは塩化白金酸の作用は、有機第一錫系化合物に混在させ、アルコールを主成分とした溶剤により適度に希釈した状態の溶液となし、これをコールド塗布焼成法やホット基材への噴霧法によって450℃以上で熱分解した場合、塩化パラジウムまたは塩化白金酸が有機第一錫化合物成分と分離あるいは蒸発飛散や偏析するようになく、形成された酸化錫膜中に均一に分布存在して、有機第一錫化合物が熱分解して酸化錫膜成分と有機飛散成分になる熱分解反応を、酸化促進触媒的效果を発揮することにより、短時間に完全分解に導くものと考えられる。さらに、塩化パラジウムまたは塩化白金酸の他の効果は、得られる透明導電性膜の抵抗値が、これらを使用しないで得た膜と比較して低下できるものとなる。

したがって、本発明の透明導電性膜形成用組成

物による導電性膜は、塗料として熱分解時の飛散成分が多い有機第一錫系化合物を使用するものであるが、塩化パラジウムまたは塩化白金酸の使用により、塗料として塩化第一錫を使用する場合と遜色のない透明性、膜厚、導電性を確保でき、導電性の調整は塗液の濃度により容易に所望の膜が形成できる。

透明導電性膜形成用塗料として、前記のように一回の膜形成処理により着色がなく、透明であり、良好な導電性をもたらすためには一般式 $\text{Sn}(\text{OR})_2$ または $\text{Sn}(\text{OOCR})_2$ であらわされる有機第一錫系化合物において、Rで示されるアルキル基の炭素数が多くなれば、膜形成時の熱分解飛散量が多くなると共に、分解しにくくなるために、形成される膜中に未分解物を包含するようになり着色し、不透明化する。

縦軸に $0.4\mu\sim 2.5\mu$ の可視光線平均透過率係数、横軸に有機第一錫化合物のアルキル基の炭素数をあらわした添付の図において、板厚 3mm のソーダ硝子を 500°C に加熱してその片面に塗液を噴霧

し、膜厚 $1500\text{\AA}\pm 100$ となるように導電性膜を形成した場合、有機第一錫系化合物の一般式 $\text{Sn}(\text{OR})_2$ または $\text{Sn}(\text{OOCR})_2$ のみの場合の曲線3に示す透過率に比較して、本発明の塩化パラジウムを添加した一般式 $\text{R}(\text{OR})_2$ を用いた場合の曲線1、塩化パラジウムを添加した $\text{R}(\text{OOCR})_2$ を用いた場合の曲線2は、大幅に可視光線透過率が向上する。しかし、実用上許容できる可視光線透過率は少なくとも 50% 以上必要であると考えられることから、これを満足する有機第一錫系化合物のアルキル基の炭素数は、8以下が満足できるものとなる。ただし、3以下のものは可溶性の溶剤がほとんどなく、本発明の目的に合致しない。

塩化パラジウムは、一価、二価、三価のものが知られているが、この中で最も安定である二価パラジウム (PdCl_2) を使用する。塩化白金酸は、塩化第一白金酸 ($\text{H}_2(\text{PtCl}_4)$) あるいは塩化第二白金酸 ($\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$) のいずれでも本発明の目的に合致するものであり、結晶水を有していても特に支障はない。本発明で使用する有機第一錫系

化合物に対する塩化パラジウムまたは塩化白金酸の使用すべき量の範囲は、特に限定するものではないが、有機第一錫系化合物の熱分解に寄与するに必要にして最適量を、得られる透明導電性膜の価格面を考慮して決めれば良い。

透明導電性膜を形成するにあたって、導電性、すなわち膜の抵抗値を所望の値に調整する方法は、有機第一錫系化合物と塩化パラジウムまたは塩化白金酸のいずれかの組み合わせによる塗液混合体を、適度の濃度に希釈し塗液とするに好ましい溶剤として、アルコール系化合物が有効である。アルコールの種類は特に限定するものではなく、一価アルコール、二価アルコール、多価アルコール、さらには第一アルコールのみならず第二、第三アルコールも有効で適宜選定する。さらには混合した状態で使用しても本発明の目的に支障を与えるものではない。

透明の導電性膜を形成する方法としては、本発明の組成物は、コールド塗布焼成法あるいはホット塗布法への噴霧法の適用が最適であり、塗布形式

は従来知られているスピン法、浸漬法、刷毛塗布など任意のものを採用することができ、噴霧法はスプレー法が好ましい。

基材としては、膜の透明性を生かす目的からすれば、透明硝子が多用されるが、抵抗体等を目的とするならばセラミック、磁器、ホーローなど無機質のものであれば膜の形成は可能である。

実施例の説明

実施例1

$\text{Sn}(\text{OR})_2$	88.6重量部
塩化パラジウム (PdCl_2)	0.5重量部
ヘキシルアルコール	50重量部
ブチルアルコール	60重量部

上記の材料を均一に混合して透明導電性膜形成用組成物を作成した。ただし、有機第一錫系化合物 $\text{Sn}(\text{OR})_2$ として、ジ n-ブトキシ錫 ($\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、ジ n-ヘキシルオキシ錫 ($\text{Sn}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$)、ジ n-オクタオキシ錫 ($\text{Sn}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$)、ジ n-ノニルオキシ錫 ($\text{Sn}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_2$) の各々を用いた。

基材として板厚 3mm 、大きさ $100\times 100\text{mm}$ の硝子板を使用し、あらかじめ 550°C に加熱されたものの表面に空気圧 2kg/cm^2 で薬液を噴霧し、熱分解させて得た各膜形成用組成物に対応する試片の性能は表 $1\sim 4$ に示す結果を得た。なお膜厚は、RANK PRECISION INDUSTRIES LTD製TALYSTZP-1により硝子板上に形成した透明導電性膜の一部を、亜鉛粉末と硝酸とで、発生した酸素ガスにより還元剥離させ、その剥離部分を測定し求めた。可視光線透過率は、岡山洋行製作所製分光光度計UV-20装置により波長域 $0.4\sim 2.5\mu$ の平均透過率として求めた。また導電率に面抵抗として求めた。

この結果から、有機第一鉛系化合物 $\text{Sn}(\text{OR})_2$ のRの炭素数は $4\sim 8$ が本発明の目的を満足するものである。

比較試料として、ジブトキシ鉛のみをヘキシルアルコールとブチルアルコールとの $1:1$ の混合物により濃度 50% とした薬液を前記と同様に処理して導電性膜を形成した結果は同表 12 に示

成物を用いて実施例1と同様に試片を作成し、表 $10\sim 11$ の結果を得た。この結果から、 $\text{Sn}(\text{OOCR})_2$ のRの炭素数は 8 までが本発明の目的を満足する。ただし、Rが 3 以下は溶剤に溶解しにくいので本発明の目的には適しない。

比較試料として、ジ草酸鉛のみをヘキシルアルコールとブチルアルコールとの $1:1$ の混合物により濃度 50% とした薬液を前記と同様に処理して導電性膜を形成した結果を同表 13 に示す。本発明の組成物による導電性膜は、可視光線透過率、着色性がなく、抵抗値が低い結果である。

実施例4

ジブトキシ鉛 $[\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]$

99.5重量部

塩化パラジウム (PdCl_2)

0.05重量部

ヘキシルアルコール

60重量部

ブチルアルコール

50重量部

上記の材料を均一に混合して透明導電性膜形成用組成物を作成した。この膜形成用組成物を用いて導電性膜形成後の膜厚を 800Å 、 1600Å 、

す。本発明の組成物による導電性膜は、可視光線透過率、着色性がなく、抵抗値が低い結果である。

実施例2

実施例1に示す透明導電性膜形成用組成物において、塩化パラジウムを塩化第二白金酸に置換したのみで他は同一とした組成物により、ホット蒸着への転写法により表 $10\sim 11$ の結果を得た。この結果は実施例1による結果(表 $1\sim 4$)とほぼ同等である。

実施例3

$\text{Sn}(\text{OOCR})_2$ 99.5 重量部

塩化パラジウム

0.05 重量部

ヘキシルアルコール

60 重量部

ブチルアルコール

50 重量部

上記の材料を均一に混合して透明導電性膜形成用組成物を作成した。ただし、有機第一鉛系化合物 $\text{Sn}(\text{OOCR})_2$ として、ジ n -ブチル草酸鉛 $[\text{Sn}(\text{OOC}_4\text{H}_9)_2]$ 、錫ジ n -ブチル草酸鉛 $[\text{Sn}(\text{OOC}_4\text{H}_9)_2]$ 、ジベラルゴン酸鉛 $[\text{Sn}(\text{OOC}_6\text{H}_{13})_2]$ の各々を用いた。この膜形成用組

成物を用いて実施例1と同様に試片を作成し、表 $14\sim 15$ の結果を得た。この結果から膜厚みが 4000Å までは着色性がなく、かつ実用に供せられるに十分な可視光線透過率を示した。また抵抗値の調整は形成する導電性膜の膜厚の変化により可能である。

実施例5

ジブトキシ鉛 $[\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]$

A 重量部

塩化白金酸 $[\text{H}_2(\text{PtCl}_6)]$

B 重量部

ブチルアルコール

60.0重量部

上記の材料を均一に混合して透明導電性膜形成用組成物を作成した。ただし、A:B

=99.1:0.1, 99.7:0.3, 99.6:0.5, 99.0:1.0, 97.0:3.0と変化し5種類を作成した。基材として板厚 3mm 、大きさ $100\times 100\text{mm}$ の硝子板を使用し、これら5種類の薬液に浸漬し引き上げて 100°C で30分間乾燥後、片面のみをアセトンで付けた布で拭きとり 550°C で20分間焼成して5種類の透明導電性膜を形成

した。この試片は、実施例1に示したと同様の方法により表に示した組成19~23の結果を得た。

(以下余白)

No.	有機第一錫系化合物の組成(一般式)	一般式Rの種類(炭素の数)	パラジウムまたは白金の区画	Sn:Pd or Pt配合比率(重量比)	膜形成方法
1	Sn(OR) ₂	4	塩化パラジウム	92.5: 7.5	コールドキャスト法
2	"	5	"	"	"
3	"	8	"	"	"
4	"	9	"	"	"
5	"	4	塩化白金酸	92.5: 0.5	"
6	"	5	"	"	"
7	"	8	"	"	"
8	"	9	"	"	"
9	Sn(OOCR) ₂	4	塩化パラジウム	92.5: 7.5	"
10	"	6	"	"	"
11	"	8	"	"	"
12	Sn(OR) ₂	4	-	100: 0	"
13	Sn(OOCR) ₂	4	-	100: 0	"
14	Sn(OR) ₂	4	塩化パラジウム	92.5: 0.5	"
15	"	"	"	"	"
16	"	"	"	"	"
17	"	"	"	"	"
18	"	"	"	"	"
19	Sn(OR) ₂	4	塩化白金酸	99.9: 0.1	ホットキャスト法
20	"	"	"	99.7: 0.3	"
21	"	"	"	99.5: 0.5	"
22	"	"	"	99.0: 1.0	"
23	"	"	"	97.0: 3.0	"

No.	膜厚(A°)	可視光線透過率(%) (0.4~2.5μ)	白濁性(目視)	着色性(目視)	抵抗値(KΩ/□)
1	1500	60%	○	○	4.0
2	1550	70%	○	○	4.1
3	1420	52%	○	○	3.9
4	1600	25%	○	×	3.8
5	1450	80%	○	○	4.1
6	1550	68%	○	○	3.9
7	1500	50%	○	○	4.0
8	1500	32%	○	×	4.3
9	1450	70%	○	○	3.8
10	1550	60%	○	○	3.6
11	1500	51%	○	○	4.1
12	1600	35%	○	×	70.0
13	1650	34%	○	×	65.0
14	800	85%	○	○	13.0
15	1500	70%	○	○	4.0
16	2500	65%	○	○	1.8
17	4000	55%	○	○	0.8
18	5200	50%	○	△	0.6
19	1350	72%	○	○	53.0
20	1500	70%	○	○	2.0
21	1540	70%	○	○	4.1
22	1550	68%	○	○	1.2
23	1550	71%	○	○	0.7

発明の効果

本発明の透明導電性膜形成用組成物は、従来の塩化第一錫を薬剤として使用する組成物に比較して導電性膜形成時の多量の塩酸ガスの発生がなく、設備の腐食性はほとんどなく、排気の公害処理も簡単である。また、本発明の組成物として有機第一錫系化合物を使用するにもかかわらず、熱分解促進の効果を示す塩化パラジウムまたは塩化白金酸を併用する薬液組成とすることにより、導電性膜中に残留する有機性分を完全に分解に導くことにより可視光線透過性、着色性を軽減できることから、一回の膜形成処理で比較的膜厚を厚く形成することが可能となり、低抵抗値を示す透明導電性膜が提供できるものとなり、膜の抵抗値調整は形成する導電性膜の膜厚管理で可能である。また、導電性膜の形成方法としては、従来より大量生産が可能であり比較的容易であることから採用されて来ているホット基材への噴霧法またはコールド塗布焼成法の双方に適用できる組成物であることも実用上大きな利点である。

実施例においては、透明度、発色性の評価のため判定のしやすさから基材として珪子板を選定しているが、特にこれに限定されるものではなく、セラミック、ホーローなど無機質のものであり、460℃以上の炭形成処理のための加熱に耐えるものであれば使用できるものであることは勿論である。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明で使用する有機第一錫^系化合物のアルキル基の炭素数とこれを塗剤としたときの透明導電性膜の可視光線透過率の関係を示した特徴図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

